

TOW-033

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 7月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-209709

[ST.10/C]:

[JP2002-209709]

出 願 人

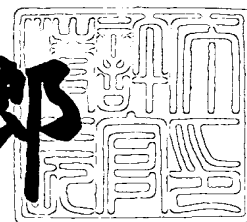
Applicant(s):

本田技研工業株式会社

2003年 5月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035378

【書類名】 特許願

【整理番号】 PCQ16695HK

【提出日】 平成14年 7月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02
C08G 73/02

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研
究所内

【氏名】 秋田 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研
究所内

【氏名】 小宮 輝亮

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【選任した代理人】

【識別番号】 100116676

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮寺 利幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001834

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【包括委任状番号】 0206309

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

プロトン伝導性高分子固体電解質およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸性基を有する有酸性基高分子と、塩基性である塩基性高分子とを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質であって、

前記有酸性基高分子と前記塩基性高分子とが相溶化しており、

前記有酸性基高分子の酸性基が、該有酸性基高分子 1 g 当たり $3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 以上存在することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

【請求項 2】

請求項 1 記載のプロトン伝導性高分子固体電解質において、前記塩基性高分子の繰り返し単位の数、前記有酸性基高分子の酸性基の数の $1/10$ 以上であることを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のプロトン伝導性高分子固体電解質において、前記塩基性高分子は、アニリン、ピロール、チオフェン、または各々の誘導体の群から選択された少なくとも 1 つであることを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質。

【請求項 4】

酸性基を有する有酸性基高分子と、塩基性である塩基性高分子とを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法であって、

有酸性基高分子と、塩基性モノマーと、金属イオンを生成する化合物とを溶媒中で混合するか、または、金属イオンと有酸性基高分子とからなる金属錯体化合物と、塩基性モノマーとを溶媒中で混合する第 1 工程と、

前記塩基性モノマーを重合させて塩基性高分子とするとともに、該塩基性高分子と前記有酸性基高分子とを相溶化させて相溶化高分子とする第 2 工程と、

前記相溶化高分子を前記溶媒から分離する第 3 工程と、

を有することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の製造方法において、前記金属イオンのモル数を、前記有酸性基高分子の酸性基のモル数以上とすることを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 記載の製造方法において、前記第 1 工程にて混合する前記塩基性モノマーを、該塩基性モノマーのモル数が前記有酸性基高分子の酸性基のモル数の $1/10$ 以上となる量で添加することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【請求項 7】

請求項 4 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法において、さらに、前記相溶化高分子を熱処理する工程を有することを特徴とするプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池や、水を電気分解して水素および酸素を発生させる水素酸素発生装置等をはじめとする電気化学セルに使用されるプロトン伝導性高分子固体電解質およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、燃料電池では、水素を含有する燃料ガスが供給されるアノード側電極と、空気等の酸素含有ガスが供給されるカソード側電極との間に電解質が介装されている。この電解質は、燃料ガス中の水素がアノード側電極上で電離することによって生成した水素イオン（プロトン）をカソード側電極側に移動させる役割を担う。換言すれば、燃料電池においては、電解質はプロトン伝導体である。

【0003】

燃料電池の電解質としての機能を営むプロトン伝導体の一例としては、パーフルオロスルホン酸高分子膜を湿潤化したものが広汎に知られているが、この膜に

おけるプロトン伝導度は、該膜が乾燥するほど低下する。このため、燃料電池の発電特性を維持するべく、燃料ガスや酸素含有ガスに水蒸気を含ませて膜に継続的に水分を補給するとともに、燃料電池の内部に冷却媒体を供給して運転温度を80～90℃に保持することによって、該膜が乾燥することを回避するようにしている。

【0004】

しかしながら、この場合、ガスに水蒸気を含ませるための加湿器や、燃料電池を効率よく冷却させるべく多量の冷却媒体を循環させるための大規模な冷却システムが必要である。結局、燃料電池システム全体が大型化するという不具合がある。

【0005】

そこで、近年では、ポリベンズイミダゾール等の塩基性固体高分子を母材とし、該母材にリン酸等の液体状無機強酸が含浸されてなる複合電解質（米国特許第5,525,436号公報および特表平11-503262号公報参照）や、メタ型ポリアニリンを母材として同様に構成された複合電解質（特開2001-160407号公報参照）が提案されている。

【0006】

2種の前記複合電解質は、乾燥状態であってもプロトン伝導度が高い。このため、加湿器が不要である。しかも、燃料電池の運転温度を高く設定することが可能となるので、冷却システムも小規模なものでよい。したがって、燃料電池システムを簡素な構成でかつ小型化することができるという利点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、周知のように、燃料電池を運転した際には H_2O が生成する。燃料電池の始動時や低出力運転時等、比較的低温で運転される際には、 H_2O は液状水となる。

【0008】

一方、リン酸は、極めて高い吸水性を有する。したがって、燃料電池の電解質として上記した複合電解質を採用した場合、該燃料電池の運転に伴って生成した

H₂Oの一部がリン酸に吸収される。特に、始動時や低出力運転時等の低温運転時には、リン酸は液状水を吸収するので、該リン酸の濃度が低下するとともに、量が増大する。この量が複合電解質の母材が保持可能な量を超えると、該複合電解質からリン酸が滲出し始める。

【0009】

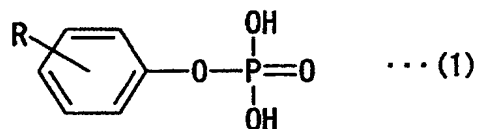
滲出したリン酸は、アノード側電極に燃料ガスを供給するための燃料ガス流路や、カソード側電極に酸素含有ガスを供給するための酸素含有ガス流路を介して燃料電池の系外へと排出される。すなわち、リン酸が流出し、かつ複合電解質の母材中に残留したリン酸の濃度が低下する。したがって、複合電解質のプロトン伝導度が低下し、結局、燃料電池の内部抵抗が上昇して該燃料電池の発電特性が低下してしまうという不具合を招く。

【0010】

このようなリン酸の吸水性を改善させるべく、米国特許第6, 124, 060号公報および特開2000-38472号公報では、以下のような提案がなされている。すなわち、まず、リン酸(OP(OH)₃)が有する-OH基のHを、下記の化学式(1)、(2)のように、フェニル基を有する官能基に置換して置換酸とする。なお、化学式(1)、(2)において、Rは、H、炭素原子数が1～5であるアルキル基、ハロゲン基、またはニトロ基を表す。

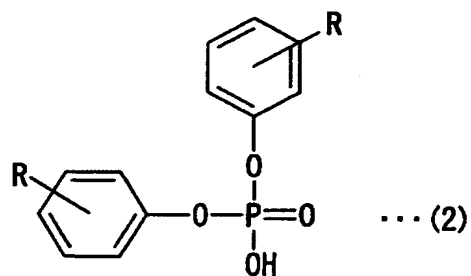
【0011】

【化1】



【0012】

【化 2】



【0013】

そして、この置換酸を、イミダゾール環を有する高分子に含浸して複合電解質（プロトン伝導性高分子固体電解質）とする。

【0014】

この置換酸は、リン酸に比して吸水性が低い。このため、置換酸の量が増えることや濃度が低下することを回避することができる。

【0015】

しかしながら、特に、上記したような低温運転時等、多量の液状水が生成することが懸念される条件下で運転される場合であっても、プロトン伝導に寄与する成分を保持する能力に優れた電解質が希求されている。

【0016】

プロトン伝導性を示す物質としては、酸性を呈させる官能基である酸性基が結合した有酸性基有機化合物が挙げられる。そして、有酸性基有機化合物が水に溶出する度合いを低下させるためには、当該有酸性基有機化合物同士を重合させ、有酸性基高分子とすることが想起される。

【0017】

ところで、運転条件が低温であっても高温低湿度であってもプロトン伝導度を互いに略同等とするためには、有酸性基高分子 1 g 当たりに含まれる酸性基のモル数が大きくなければならない。具体的には、パーフルオロスルホン酸高分子 1 g 当たりには、酸性基が 9×10^{-4} mol 含まれているが、これに比して数倍の量が必要である。

【0018】

しかしながら、酸性基のモル数を大きくすると、有酸性基高分子が水溶性を呈するようになる。したがって、酸性基のモル数を過度に大きくすると、低温運転等で生成した液状水に有酸性基高分子が溶解し、結局、燃料電池の発電特性が低下することになる。

【 0 0 1 9 】

有酸性基高分子が水溶性を呈することを抑制する方策としては、有酸性基高分子と塩基性高分子とをブレンドすることが想起される。このようなブレンド高分子は、一般的には、J. Kerresらが Solid State Ionics の 1 9 9 9 年版第 1 2 5 巻第 2 4 3 頁～第 2 4 9 頁で報告しているように、有酸性基高分子と塩基性高分子とを有機溶媒中でブレンドすることによって得られる。

【 0 0 2 0 】

しかしながら、上記のように、運転条件が低温であっても高温低湿度であってもプロトン伝導度を互いに略同等とするべく、1 g 当たりに含まれる酸性基のモル数が多い有酸性基高分子を使用して同様の操作を行うと、有機溶媒中での酸-塩基相互作用によってゲル化が引き起こされるので、有酸性基高分子と塩基性高分子とのブレンドが十分に進行しないという不具合がある。

【 0 0 2 1 】

このように、有酸性基のモル数が多い有酸性基高分子と塩基性高分子とを含有する物質を作製することには困難を窮めている。

【 0 0 2 2 】

本発明は上記した問題を解決するためになされたもので、プロトン伝導に寄与する有酸性基高分子を保持する能力に優れ、このために電気化学セルの特性を確保することが可能なプロトン伝導性高分子固体電解質およびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 2 3 】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するために、本発明は、酸性基を有する有酸性基高分子と、塩基性である塩基性高分子とを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質であって、

前記有酸性基高分子と前記塩基性高分子とが相溶化しており、

前記有酸性基高分子の酸性基が、該有酸性基高分子 1 g 当たり $3 \times 10^{-3} \text{m}$ o 1 以上存在することを特徴とする。なお、本発明における「相溶化高分子」とは、有酸性基高分子と塩基性高分子とが相分離することなく互いに混和している高分子を意味する。

【0024】

このように多くの酸性基を有する有酸性基高分子を含有するプロトン伝導性高分子固体電解質は、優れたプロトン伝導度を有する。しかも、有酸性基高分子と塩基性高分子とが相溶化されることにより、有酸性基高分子が液体中に溶出し難くなる。このため、運転条件によっては液状水が生成する燃料電池の電解質として使用される場合であっても、有酸性基高分子が液状水に溶出することが著しく抑制される。したがって、燃料電池の発電特性が低下することを回避することができる。

【0025】

また、このプロトン伝導性高分子固体電解質は、乾燥状態であっても、広い温度範囲で優れたプロトン伝導度を示す。このため、該プロトン伝導性高分子固体電解質を燃料電池に使用する場合であれば、保温器等の付加設備が不要となるので、燃料電池システムの小型化を図ることも可能となる。

【0026】

ここで、前記塩基性高分子の繰り返し単位のモル数は、前記有酸性基高分子の酸性基のモル数の $1/10$ 以上であることが好ましい。 $1/10$ 未満であると、有酸性基高分子の水溶性を抑制する効果に乏しいからである。

【0027】

なお、前記塩基性高分子の好適な例としては、アニリン、ピロール、チオフェン、または各々の誘導体の群から選択された少なくとも 1 つを挙げることができる。

【0028】

また、本発明は、酸性基を有する有酸性基高分子と、塩基性である塩基性高分子とを含有するプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法であって、

有酸性基高分子と、塩基性モノマーと、金属イオンを生成する化合物とを溶媒中で混合するか、または、金属イオンと有酸性基高分子とからなる金属錯体化合物と、塩基性モノマーとを溶媒中で混合する第1工程と、

前記塩基性モノマーを重合させて塩基性高分子とするとともに、該塩基性高分子と前記有酸性基高分子とを相溶化させて相溶化高分子とする第2工程と、

前記相溶化高分子を前記溶媒から分離する第3工程と、
を有することを特徴とする。

【0029】

金属イオンの存在下では、有酸性基高分子と塩基性モノマーとの相互吸着力が減少する。すなわち、塩基性モノマーが有酸性基高分子に強力に吸着されることはない。このため、塩基性モノマーの重合が阻害されることを回避することができる。

【0030】

換言すれば、金属イオンの存在下で塩基性モノマーを重合させることによって、相溶化高分子を容易かつ簡便に得ることができる。

【0031】

なお、金属イオンのモル数は、前記有酸性基高分子の酸性基のモル数以上とすることが好ましい。酸性基のモル数未満であると、塩基性モノマーが十分に重合しないことがあるからである。

【0032】

そして、最終的に得られる相溶化高分子（プロトン伝導性高分子固体電解質）における繰り返し単位のモル数を、酸性基のモル数の $1/10$ 以上とするべく、前記第1工程にて混合する塩基性モノマーを、該塩基性モノマーのモル数が有酸性基高分子の酸性基のモル数の $1/10$ 以上となる量で添加することが好ましい。

【0033】

さらに、相溶化高分子を熱処理する工程を行うことが好ましい。これにより、有酸性基高分子が液体中に溶出することが一層抑制されるようになる。すなわち、耐溶出性が向上するからである。

【0034】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るプロトン伝導性高分子固体電解質およびその製造方法につき好適な実施の形態を挙げ、添付の図面を参照して詳細に説明する。

【0035】

本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質を、図1に示す。このプロトン伝導性高分子固体電解質10は、酸性基を有する有酸性基高分子と、塩基性高分子とが相溶化された相溶化高分子を含有する。ここで、「酸性基」とは、「該酸性基が結合した高分子に酸性を呈させる基」を表す。すなわち、有酸性基高分子は、酸性を示す。

【0036】

有酸性基高分子としては、当該有酸性基高分子1gあたりに含まれる有酸性基のモル数が $3 \times 10^{-3} \text{mol}$ 以上であるものが選定される。酸性基のモル数をこのように規定することにより、例えば、プロトン伝導性高分子固体電解質10を燃料電池の電解質とした場合、低温多湿または高温低湿度のいずれの条件下で該燃料電池を運転しても、プロトン伝導度を互いに略同等とすることができる。なお、より好ましい有酸性基のモル数は、 $4 \times 10^{-3} \text{mol}$ 以上である。

【0037】

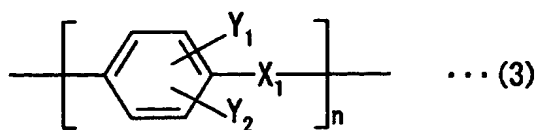
該有酸性基高分子の繰り返し単位は、特に限定されるものではないが、芳香族化合物、複素環化合物、フッ素化合物、無機系化合物を好適な例として挙げることができる。

【0038】

有酸性基高分子の具体例としては、下記の化学式(3)～(8)に示される物質が挙げられる。

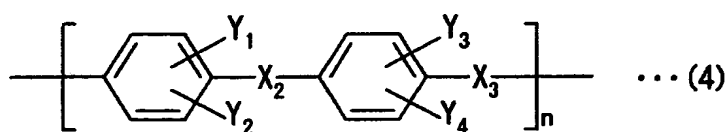
【0039】

【化 3】



【0040】

【化 4】

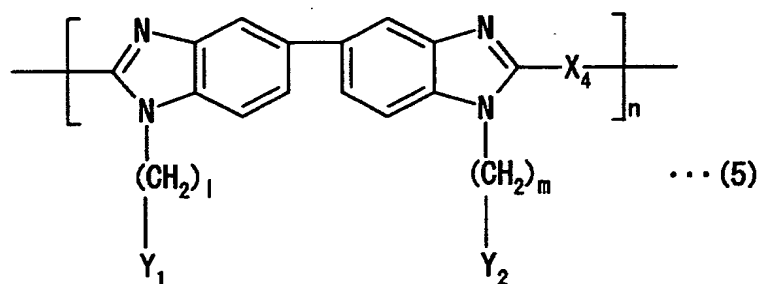


【0041】

化学式 (3)、(4) において、X1、X2、X3は、S、SO₂、O、CO、CH₂のいずれかである。X2およびX3は、互いに同一のものであってもよいし、相違するものであってもよい。一方、Y1、Y2、Y3、Y4の少なくとも1つは、SO₃H、OPO(OH)₂またはPO(OH)₂のいずれかである。Y1とY2、Y3とY4は、高分子の主鎖結合に関与していない位置であれば、どの位置に結合していてもよい。なお、以下の説明において、官能基が同一である場合には同一の記号で表すものとする。

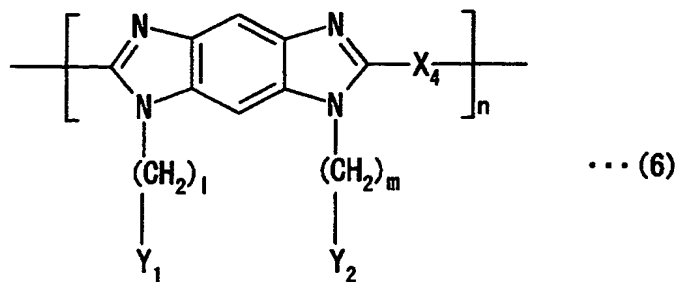
【0042】

【化 5】



【0043】

【化 6】

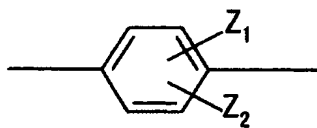


【0044】

化学式 (5)、(6) において、 l 、 m は 1～10 の整数であり、同数であってもよいし、別の数であってもよい。また、 X_4 は、下記のいずれかの化合物である。

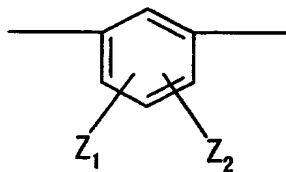
【0045】

【化 7】



【0046】

【化 8】

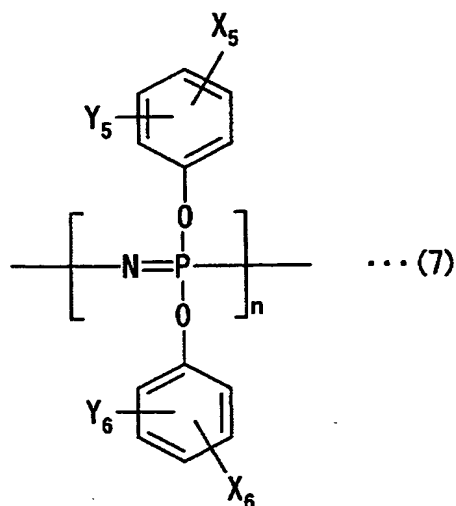


【0047】

ここで、 Z_1 、 Z_2 は、 H 、 SO_3H 、 $\text{OPO}(\text{OH})_2$ または $\text{PO}(\text{OH})_2$ の中から互いに独立して選定された官能基である。

【0048】

【化 9】

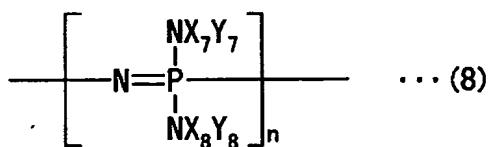


【0049】

化学式 (7) において、X5はSO₃Hであり、X6はHまたはSO₃Hのいずれか一方である。また、Y5、Y6は、H、CH₃、C₂H₅、F、Cl、Brの中から互いに独立して選定された官能基である。

【0050】

【化 10】



【0051】

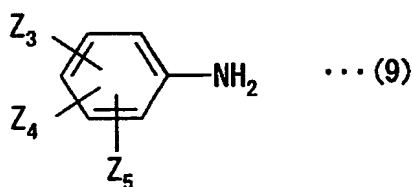
化学式 (8) において、X7は(CH₂)_mSO₃H (m=1~10の整数) であり、X8は、(CH₂)_mSO₃H (m=1~10の整数)、NH₂、H、CH₃、C₂H₅、C₆H₅ (フェニル基：以下、Phとも表記する) のいずれかである。また、Y7、Y8は、H、CH₃、C₂H₅、Phの中から互いに独立して選定された官能基である。

【0052】

本実施の形態においては、塩基性高分子は、上記した有酸性基高分子と相溶化可能なもの、具体的には、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、または各々の誘導体を選定される。すなわち、塩基性高分子の繰り返し単位は、アニリン、ピロール、チオフェン、下記の化学式(9)、(10)に代表されるような誘導体である。

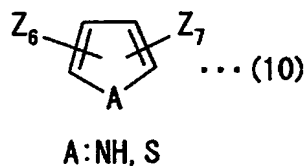
【0053】

【化11】



【0054】

【化12】



【0055】

化学式(9)、(10)において、Z3～Z7は、H、CH₃、C₂H₅、F、Cl、Br、I、Phの中から互いに独立して選定された官能基である。また、化学式(10)におけるAは、NHまたはSのいずれか一方である。

【0056】

ここで、相溶化高分子において、繰り返し単位のモル数は、酸性基のモル数に対して1/10以上であることが好ましい。すなわち、酸性基のモル数が1molであれば、1/10mol以上とするのが好適である。1/10未満であると、有酸性基高分子の水溶性を抑制する効果に乏しい。

【0057】

プロトン伝導性高分子固体電解質 10 は、以上の成分からなる相溶化高分子の他、スルホン酸基を有するスルホン化ポリケトン等、プロトン伝導性を有する高分子を含有するものであってもよい。

【0058】

このように構成されたプロトン伝導性高分子固体電解質 10 を燃料電池の電解質とした場合、該燃料電池のアノード側電極に水素を含有する燃料ガスが供給されるとともに、カソード側電極に酸素を含有する酸素含有ガスが供給される。この際、アノード側電極では、水素がプロトンと電子とに電離する。

【0059】

このうち、電子は、燃料電池系外に取り出されて外部負荷を付勢する直流の電気エネルギーとして使用された後、カソード側電極に到達する。一方、プロトンは、プロトン伝導性高分子固体電解質 10 の一端面に到達する。上記した塩基性高分子はいずれもプロトン伝導性を有し、しかも、有酸性基高分子がプロトンの移動を支援するので、プロトンは、該プロトン伝導性高分子固体電解質 10 の他端面まで容易に移動し、カソード側電極に到達する。そして、プロトン、電子およびカソード側電極に供給された酸素含有ガス中の酸素がともに反応することによって、 H_2O が生成する。

【0060】

例えば、燃料電池の始動時等、該燃料電池を低温で運転する際には、 H_2O は液状水として生成し、プロトン伝導性高分子固体電解質 10 と接触する。しかしながら、該プロトン伝導性高分子固体電解質 10 においては、有酸性基高分子が塩基性高分子と相溶化しているので、有酸性基高分子の耐溶出性が著しく向上している。したがって、液状水がプロトン伝導性高分子固体電解質 10 に接触しても、有酸性基高分子が水に溶出することが著しく抑制される。

【0061】

すなわち、本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質 10 によれば、液状水に接触した場合であっても、有酸性基高分子が水に溶出することが抑制されるので、プロトン伝導度を維持することができる。

【0062】

しかも、燃料電池が運転温度に達し、 H_2O が水蒸気として生成するようになった場合においても、有酸性基高分子の酸性基が所定のモル数以上で存在するので、プロトン伝導度が低下することを回避することもできる。換言すれば、燃料電池を高温低湿度状態で運転する場合のプロトン伝導度を、液状水が生成する条件下で運転する際のプロトン伝導度と略同等とすることができる。

【0063】

さらに、このプロトン伝導性高分子固体電解質10は、後述するように、乾燥状態であっても、広い温度範囲で優れたプロトン伝導度を示す。このため、該プロトン伝導性高分子固体電解質10を燃料電池に使用した場合、保湿器等の付加設備が特に必要でなくなる。したがって、燃料電池システムの小型化を図ることもできる。

【0064】

なお、水を電気分解して水素および酸素を発生させる水素酸素発生装置等、燃料電池以外の電気化学セルであっても、固体電解質として該プロトン伝導性高分子固体電解質10を使用することができることは勿論である。

【0065】

次に、プロトン伝導性高分子固体電解質10の製造方法につき、そのフローチャートである図2を参照して説明する。この製造方法は、原材料を溶媒に溶解する第1工程S1と、前記原材料中に含まれる塩基性モノマーを重合させるとともに固体状の相溶化高分子を得る第2工程S2と、溶媒と相溶化高分子とを分離する第3工程S3と、分離した相溶化高分子を所定の形状に成形する第4工程S4と、成形体を熱処理する第5工程S5とを有する。

【0066】

まず、第1工程S1において、上記の化学式(3)～(8)に示されるような有酸性基高分子と、塩基性高分子の原材料である塩基性モノマーと、金属イオンとを溶媒である水中で混合する。ここで、塩基性モノマーとしては、例えば、アニリン、ピロール、チオフェンを選定することができる。または、各々の誘導体であってもよい。

【0067】

ここで、最終的に得られる相溶化高分子における繰り返し単位の高分子のモル数を酸性基 1 mol に対して 1/10 mol 以上とするべく、塩基性モノマーの高分子のモル数を、酸性基 1 mol に対して 1/10 mol 以上とすることが好ましい。

【0068】

金属イオンは、水中における有酸性基高分子と塩基性モノマーとの酸-塩基相互作用を低減させるものである。すなわち、金属イオンが存在する場合、有酸性基高分子と塩基性モノマーとの相互吸着力が著しく減少する。

【0069】

金属イオンは、このような作用を営むものであればよく、特に限定されるものではないが、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のようなアルカリ金属イオンや、 Ca^{2+} のようなアルカリ土類金属イオンが好適である。

【0070】

金属イオンのモル数は、有酸性基高分子の酸性基のモル数以上とすることが好ましい。金属イオンのモル数が酸性基のモル数未満の場合、塩基性モノマーの重合が進行することが容易ではなくなる。換言すれば、塩基性モノマーが十分に重合しないことがある。

【0071】

なお、金属イオンは、水中に金属塩ないし金属水酸化物を導入し、これらを電離させることによって供給される。金属塩としては、上記したようなアルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物を例示することができ、一方、金属水酸化物としては、これらの水酸化物を例示することができる。

【0072】

次に、第2工程S2において、塩基性モノマーを重合させる。具体的には、上記の物質が溶解した水溶液中に、塩基性モノマーを重合させるための重合剤を添加する。塩基性モノマーがアニリン、ピロール、チオフェン、または各々の誘導体である場合、重合剤として、アンモニウムペルオキシジスルファート、塩化鉄(III)、水酸化鉄(III)、過酸化水素、過酸、ルイス酸等を選定すればよい。

【0073】

この重合剤の作用下に塩基性モノマーが重合し、その結果、塩基性高分子と有酸性基高分子との相溶化高分子が水中で生成し、粒状固体として析出する。

【0074】

次に、第3工程S3において、例えば、濾過によって水と相溶化高分子の粒状固体とを分離した後、この粒状固体を乾燥すれば、相溶化高分子の乾性粉末固体が得られる。

【0075】

次に、第4工程S4において、膜状成形体を作製する。すなわち、乾性粉末固体を粉碎して微粉末とし、該微粉末を膜形状に圧縮成形する。または、乾性粉末固体を溶融して溶湯とした後、該溶湯を膜形状に射出成形するようにしてもよいし、乾性粉末固体を溶媒に溶解し、ガラス板等の平滑な面上にキャストした後、溶媒を揮発等によって除去させることによって膜を形成するようにしてもよい。

【0076】

いずれの方法においても、スルホン酸基を有するスルホン化ポリケトン等、プロトン伝導性を有する高分子をさらに含有させるようにしてもよい。この場合、該高分子を乾性粉末固体とともに粉碎、溶融、または溶解すればよい。

【0077】

上記したような方法によって、相溶化高分子からなる膜、すなわち、プロトン伝導性高分子固体電解質10の膜を形成することができる。

【0078】

さらに、第5工程S5において、膜に対して熱処理を施す。この熱処理は、雰囲気真空雰囲気またはアルゴン等の不活性雰囲気とし、かつ有酸性基高分子の酸性基等が化学変化を起こすことのない温度で行う。

【0079】

この熱処理により、プロトン伝導性高分子固体電解質10（相溶化高分子）に含有される有酸性基高分子の耐溶出性が一層向上するようになる。なお、熱処理に伴ってプロトン伝導が妨げられるようになることはない。

【0080】

以上のようにして、プロトン伝導性高分子固体電解質10からなる膜が得られ

るに至る。

【0081】

なお、上記した実施の形態においては、金属イオンとなる金属塩または金属水酸化物と、有酸性基高分子と、塩基性モノマーとを個別に水中に溶解したが、金属イオンと有酸性基高分子との金属錯体化合物を予め調製し、該金属錯体化合物と塩基性モノマーとを水等の溶媒中に溶解するようにしてもよい。

【0082】

【実施例】

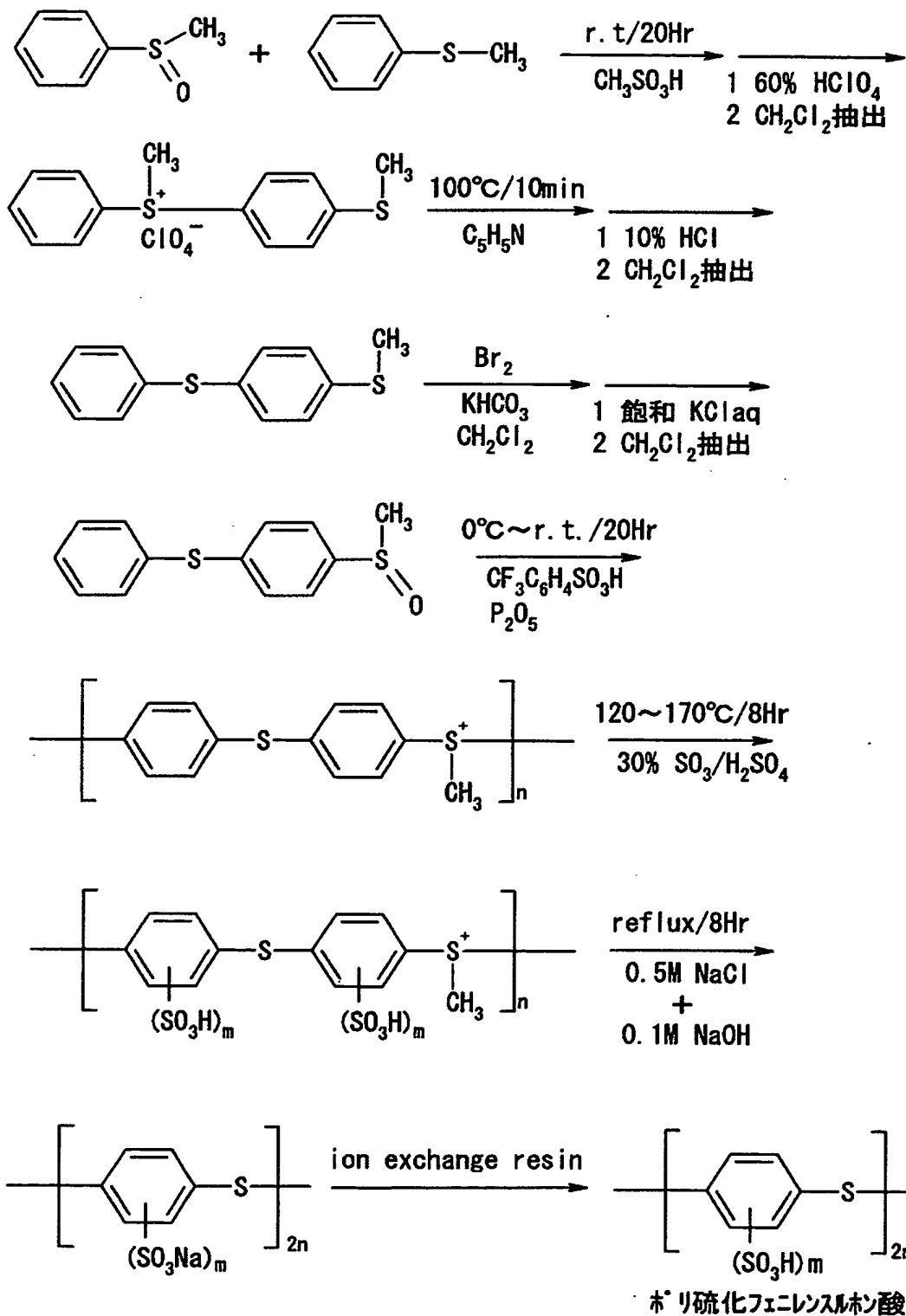
[実施例1]

1. 膜状相溶化高分子の調製

最初に、以下に示す化学反応式を順序通り行うことにより、有酸性基高分子であるポリ硫化フェニレンスルホン酸を調製した。

【0083】

【化 13】



【0084】

すなわち、まず、メチルフェニルスルホキシド 15 g をアルゴン雰囲気中で 13.3 g のチアニゾールに溶解した。この溶液を氷冷しつつメタンスルホン酸 214 ml を滴下し、室温にて 20 時間反応させた。

【0085】

この溶液を濃度 60% の過塩素酸 214 ml と混合して 1 時間攪拌し、脱イオン水 100 ml と塩化メチレン 100 ml とを加えると、水層と有機層とに分離した。このうち、水層を塩化メチレンで抽出した後、抽出物を有機層に加え、減圧下で塩化メチレンを除去して反応物を得た。

【0086】

次に、得られた反応物をピリジン 175 ml に溶解し、30 分攪拌した後に 100℃ に加熱した。放冷後、濃度 10% の塩酸 1000 ml と混合した。この混合液を塩化メチレンで抽出し、得られた反応物に濃度 10% の炭酸水素カリウム水溶液 87 ml と、塩化メチレン 100 ml とを添加した。この添加物に、臭素 13.8 g を塩化メチレン 100 ml に溶解した溶液を室温で滴下した。

【0087】

さらに、該添加物に塩化カリウム飽和水溶液 200 ml を添加し、塩化メチレンで抽出後、硫酸ナトリウムにて乾燥した。この乾燥物をさらに真空下に曝露することによって溶媒を揮発除去し、酸性基を有するモノマーを得た。

【0088】

このモノマー 20 g をアルゴン雰囲気中で氷冷しながら、トリフルオロメタンスルホン酸 100 g を加えた。さらに、五酸化二リン 10 g を加え、室温にて 20 時間攪拌することでモノマーを重合させた。

【0089】

得られた高分子を脱イオン水で洗浄した後、80℃ で真空乾燥した。次いで、アルゴン雰囲気中で濃度 30% の発煙硫酸 500 g を高分子に加え、120～170℃ で 8 時間反応させて高分子をスルホン化した。

【0090】

放冷後、スルホン化した高分子を発煙硫酸ごとエタノール 2000 ml 中に注いで沈殿物を生成させた。この沈殿物を洗浄中和した後、塩化ナトリウムの濃度

が 0.5 M (mol/l)、水酸化ナトリウムの濃度が 0.1 M である混合水溶液 1000 ml に溶解し、8 時間還流した。

【0091】

放冷後、48 時間透析処理し、イオン交換樹脂が充填されたカラムを通過させてナトリウムイオンをプロトンに置換した。さらに、水溶液を減圧下で脱水して、有酸性基高分子であるポリ硫化フェニレンスルホン酸の微粉末を得た。該ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン化度は、フェニル基 1 個当たり 1.74 であった。

【0092】

以上のようにして得られたポリ硫化フェニレンスルホン酸 1.32 g と、塩化ナトリウムとを 60℃ の脱イオン水 20 ml に溶解した。ここで、塩化ナトリウムの量は、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基 1 mol に対してナトリウムイオンが 1 mol 存在するように、0.55 g とした。

【0093】

この溶液を 0℃ に冷却した後、該溶液にアニリンを溶解した。この際、アニリンの量は、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基 1 mol に対して 0.33 mol となる量、具体的には、0.28 g とした。

【0094】

この溶液を濁ってくるまで攪拌した後、該溶液に対し、アニリンの重合剤であるアンモニアペルオキシジスルファート 0.876 g を脱イオン水 10 ml に溶解した溶液を 2 時間かけて滴下した。さらに、混合溶液を 7℃ に保持しつつ 8 時間放置することでアニリンを酸化重合させ、その後、室温で 8 時間攪拌した。

【0095】

次いで、粒状に析出した固体を濾過にて混合溶液から分離し、水洗した後、80℃ で真空乾燥して、ポリ硫化フェニレンスルホン酸とポリアニリンとを含有する粉末状相溶化高分子を得た。これを実施例 1 とする。

【0096】

そして、この実施例 1 の粉末状相溶化高分子を、ハンドプレス器において 137.3 kPa で圧縮成形し、直径 6 mm、厚み 0.5 mm のディスク状薄膜成形

体を得た。

【0097】

[実施例 2]

実施例 1 と同一条件下にて調製したポリ硫化フェニレンスルホン酸 2.05 g と、塩化ナトリウムとを 60℃ の脱イオン水 20 ml に溶解した。この場合においても、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基 1 mol に対してナトリウムイオンが 1 mol となるように、塩化ナトリウムの量を 0.84 g とした。

【0098】

この溶液を 0℃ に冷却した後、該溶液にアニリンを溶解した。この場合、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基 1 mol に対してアニリンが 0.2 mol となるように、アニリンの量を 0.26 g とした。

【0099】

この溶液を濁ってくるまで攪拌した後、該溶液に対し、アンモニアペルオキシジスルファート 0.813 g を脱イオン水 10 ml に溶解した溶液を 2 時間かけて滴下した。

【0100】

以下の操作を実施例 1 に準拠して行い、ポリ硫化フェニレンスルホン酸とポリアニリンとを含有する粉末状相溶化高分子を得た。これを実施例 2 とする。

【0101】

さらに、実施例 1 と同様にして、実施例 1 と同一寸法のディスク状薄膜成形体を得た。

【0102】

[実施例 3、4]

実施例 1 と同一条件下にて調製したポリ硫化フェニレンスルホン酸を 1.00 g とし、かつ該ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基 1 mol に対してナトリウムイオンが 1 mol となるように塩化ナトリウムの量を 0.41 g としたことを除いては実施例 2 に準拠して得た溶液を 0℃ に冷却したものに、アニリンを溶解した。この場合、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基 1 mol に対してアニリンが 0.5 mol または 1 mol となるように、アニリンの量

を 0.33 g または 0.65 g とした。

【0103】

以下の操作を実施例 1 に準拠して行い、ポリ硫化フェニレンスルホン酸とポリアニリンとを含有する粉末状相溶化高分子を得た。これらをそれぞれ、実施例 3、4 とする。

【0104】

さらに、実施例 1 と同様にして、実施例 1 と同一寸法のディスク状薄膜成形体を得た。

【0105】

[実施例 5、6]

実施例 1、2 と同一の方法にてそれぞれ得られたディスク状薄膜成形体を、真空雰囲気中、250℃で1時間熱処理した。各々を実施例 5、6 とする。

【0106】

[比較例 1]

実施例 1 に準拠して、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のみからなるディスク状薄膜成形体を作製した。これを比較例 1 とする。

【0107】

[比較例 2]

実施例 1 に準拠してポリ硫化フェニレンスルホン酸を調製した。その一方で、脱イオン水 20 ml にアニリン 0.28 g を溶解した。さらに、この溶液に対し、アンモニアペルオキシジスルファート 0.876 g を脱イオン水 10 ml に溶解した溶液を 2 時間かけて滴下した。混合溶液を 7℃に保持しつつ 8 時間放置することでアニリンを酸化重合させ、その後、室温で 8 時間攪拌した。

【0108】

次いで、粒状に析出した固体を濾過にて混合溶液から分離し、水洗した後、80℃で真空乾燥して、ポリアニリンを得た。

【0109】

以上のようにして得られたポリ硫化フェニレンスルホン酸とポリアニリンを、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基 1 mol に対するポリアニリン中

の繰り返し単位が0.33molとなる割合でジメチルスルフォキシド(DMSO)に添加した。しかしながら、この場合、ポリアニリンは十分に溶解せず、しかも、溶液がゲル化した。

【0110】

その後、析出した粉末を実施例1に準拠して溶媒から分離し、乾燥した。これを比較例2とする。この比較例2の粉末から、実施例1と同様にしてディスク状薄膜成形体を作製した。

【0111】

[比較例3]

ポリ硫化フェニレンスルホン酸が溶解した水溶液に塩化ナトリウムを添加することなくアニリンを添加したことを除いては、実施例1と同様の操作を行った。しかしながら、この場合、アニリンの重合が十分に進行せず、相溶化高分子を粉末固体として得ることができなかった。

【0112】

[比較例4]

ポリ硫化フェニレンスルホン酸が溶解した水溶液に、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基1molに対するプロトンのモル数が1molとなるように塩酸を添加したことを除いては、実施例1と同様の操作を行った。しかしながら、この場合、アニリンのポリ硫化フェニレンスルホン酸への吸着が起らず、したがって、相溶化が進行しなかった。

【0113】

[比較例5、6]

ポリ硫化フェニレンスルホン酸が溶解した水溶液に、ポリ硫化フェニレンスルホン酸のスルホン酸基1molに対するナトリウムイオンのモル数が0.5molまたは0.7molとなるように塩化ナトリウムを添加したことを除いては、実施例1と同様の操作を行った。この比較例5、6においては、アニリンの重合がやや不十分であり、ディスク状薄膜成形体を作製できる程度の量の相溶化高分子を得ることができなかった。

【0114】

2. 有酸性基高分子の耐溶出性評価

実施例 1～6 および比較例 1、2、4 の各ディスク状薄膜成形体を脱イオン水に浸漬し、室温にて 24 時間放置した。その後、水酸化ナトリウム水溶液にて滴定することによって、脱イオン水中に溶出した酸性基のモル数を定量した。浸漬前後における酸性基の量変化を算出し、浸漬前のディスク状薄膜成形体における有酸性基高分子の割合を 100 として、ディスク状薄膜成形体に保持されている有酸性基高分子の割合（保持率）を求めた。

【0115】

結果を、図 3 に併せて示す。この図 3 から、比較例 1 のディスク状薄膜成形体に比して、実施例 1～6 のディスク状薄膜成形体における保持率が著しく高いことが明らかである。また、有酸性基高分子と塩基性高分子とを混合した比較例 2 と、塩基性モノマーをプロトンの存在下に重合させた比較例 4 では、有酸性基高分子が溶出するのを抑制することができないことも諒解される。

【0116】

3. プロトン伝導性の評価

まず、実施例 1～4、比較例 1 の各ディスク状薄膜成形体を、真空雰囲気中、80℃にて 12 時間乾燥した後、各ディスク状薄膜成形体のプロトン伝導度を四端子高周波インピーダンス法にて温度の関数として測定した。結果を図 4 に示す。この図 4 から、実施例 1～4 のディスク状薄膜成形体の方が広い温度範囲で比較例 1 のディスク状薄膜成形体に比してプロトン伝導度が高いことが分かる。

【0117】

これとは別に、1つの繰り返し単位内に 0.6 mol のスルホン基を有するスルホン化ポリエーテルケトンと 2-メチルピロリジノンとに濃度が 10% となるように溶解した溶液に、実施例 1 の粉末状相溶化高分子を溶解した。この際、粉末状相溶化高分子とスルホン化ポリエーテルケトンとの割合は、重量比で 1 : 3 とした。

【0118】

この混合溶液を清浄なガラス板上でキャストした後、大気中にて 80℃で溶媒を蒸発させ、粉末状相溶化高分子とスルホン化ポリエーテルケトンとを含有し、

寸法が厚み 5 0 μ m \times 縦 5 0 m m \times 横 5 m m の膜状試験片とした。以下、これを実施例 1 の膜状試験片という。

【0 1 1 9】

比較のため、1 つの繰り返し単位内に 0 . 6 m o l のスルホン基を有するスルホン化ポリエーテルケトン を 2 - メチルピロリジノン に濃度が 1 0 % となるように溶解した溶液を清浄なガラス板上でキャストした後、大気中にて 8 0 $^{\circ}$ C で溶媒を蒸発させ、スルホン化ポリエーテルケトン からなる膜状試験片とした。以下、これを比較例 7 の膜状試験片とする。勿論、比較例 7 の膜状試験片は、実施例 1 の膜状試験片と同一寸法とした。

【0 1 2 0】

これら実施例 1、比較例 7 の各膜状試験片を、真空雰囲気中、8 0 $^{\circ}$ C にて 1 2 時間乾燥した後、各膜状試験片のプロトン伝導度を二端子高周波インピーダンス法にて温度の関数として測定した。結果を図 5 に示す。なお、比較例 7 の膜状試験片のプロトン伝導度は、図 5 に示されるスケールを大きく下回るものであったため、図 5 には現れていない。

【0 1 2 1】

この図 5 から、実施例 1 の膜状試験片は、乾燥状態であるにも関わらず、5 0 $^{\circ}$ C 程度の低温度域から 1 6 0 $^{\circ}$ C 程度の高温度域の広範囲に亘ってプロトン伝導度を示すものであることが諒解される。

【0 1 2 2】

以上の結果から、実施例 1 の相溶化高分子は、有酸性基高分子の保持能力（耐溶出性）に優れ、かつ乾燥状態であっても広い温度範囲に亘ってプロトン伝導性を示すものであることが明らかである。

【0 1 2 3】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係るプロトン伝導性高分子固体電解質によれば、有酸性基高分子と塩基性高分子とが相溶化した相溶化高分子を含有しているので、有酸性基高分子が液体中に溶出することが著しく抑制される。このため、該プロトン伝導性高分子固体電解質を、例えば、燃料電池の電解質として使用した

場合、液状水が生成する条件下でこの燃料電池が運転されたとしても、プロトン伝導性高分子固体電解質のプロトン伝導度が低下することが回避される。すなわち、燃料電池の発電特性が低下することを回避することができる。

【0124】

しかも、このプロトン伝導性高分子固体電解質は、乾燥状態であっても、広い温度範囲で優れたプロトン伝導度を示す。このため、燃料電池に使用する場合は、保温器等の付加設備が特に必要なくなるので、燃料電池システムの小型化を図ることもできる。

【0125】

また、本発明に係るプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法によれば、金属イオンの存在下で塩基性モノマーを重合させるので、塩基性モノマーと有酸性基高分子とが過度に吸着し合うことが抑制される。このため、相溶化高分子を容易に得ることができるという効果が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質の全体概略斜視図である。

【図2】

本実施の形態に係るプロトン伝導性高分子固体電解質の製造方法のフローチャートである。

【図3】

実施例1～6および比較例1、2、4の各ディスク状薄膜成形体における有酸性基高分子の保持率を示す図表である。

【図4】

実施例1～4および比較例1の各ディスク状薄膜成形体におけるプロトン伝導度と温度との関係を示すグラフである。

【図5】

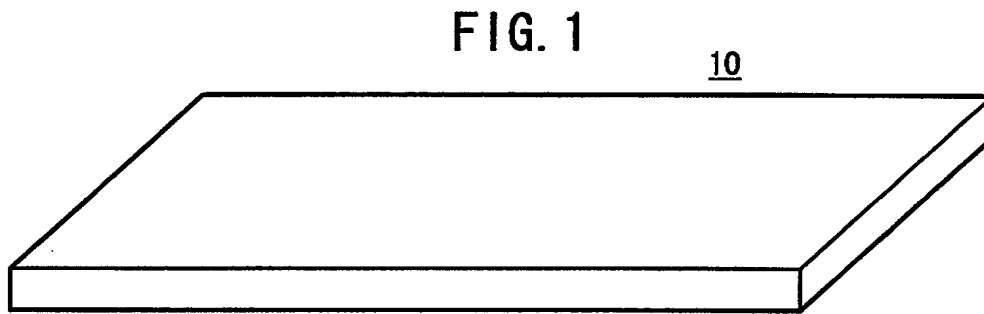
実施例1および比較例7の各膜状試験片におけるプロトン伝導度と温度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 0 … プロトン伝導性高分子固体電解質

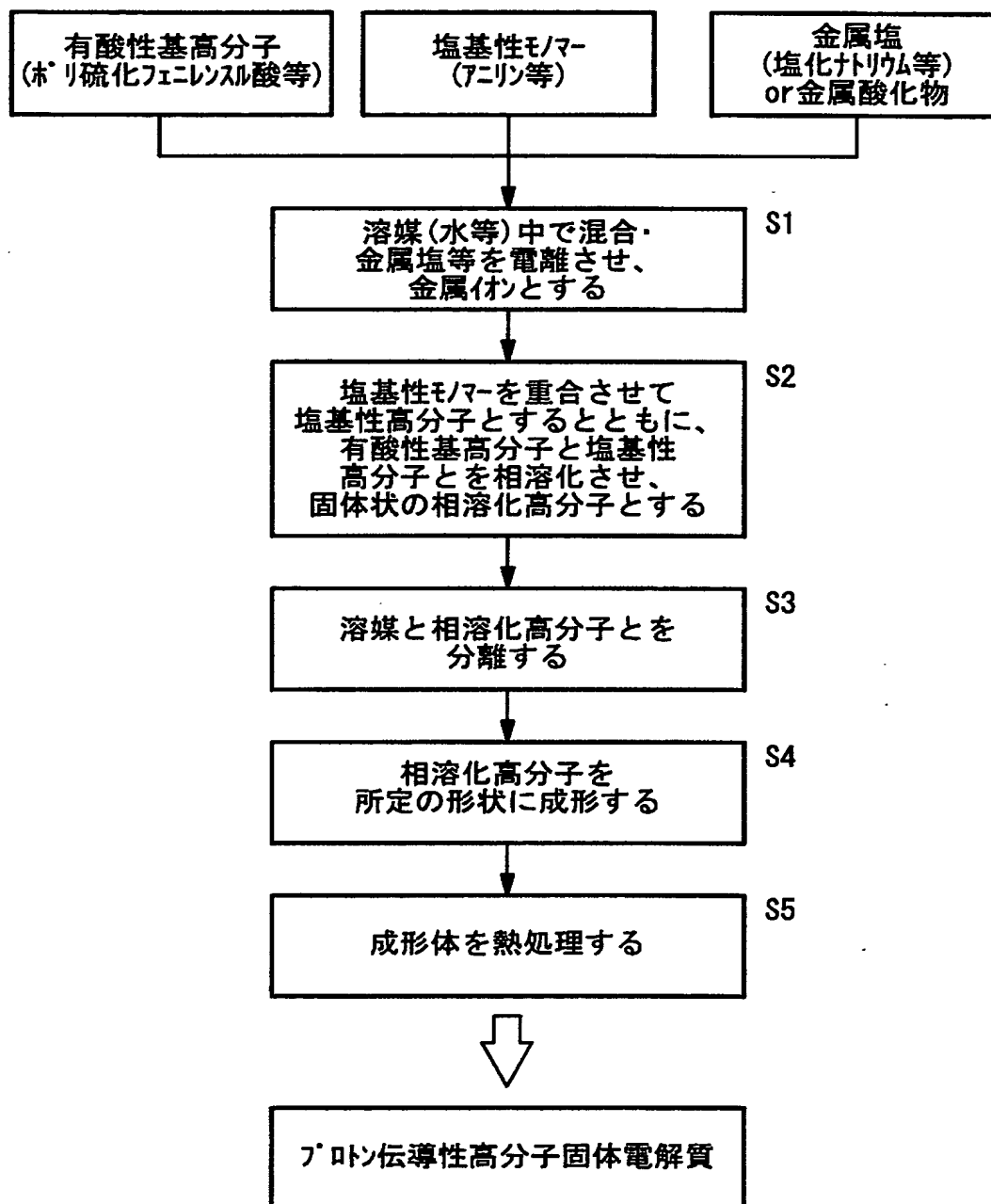
【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

FIG. 2



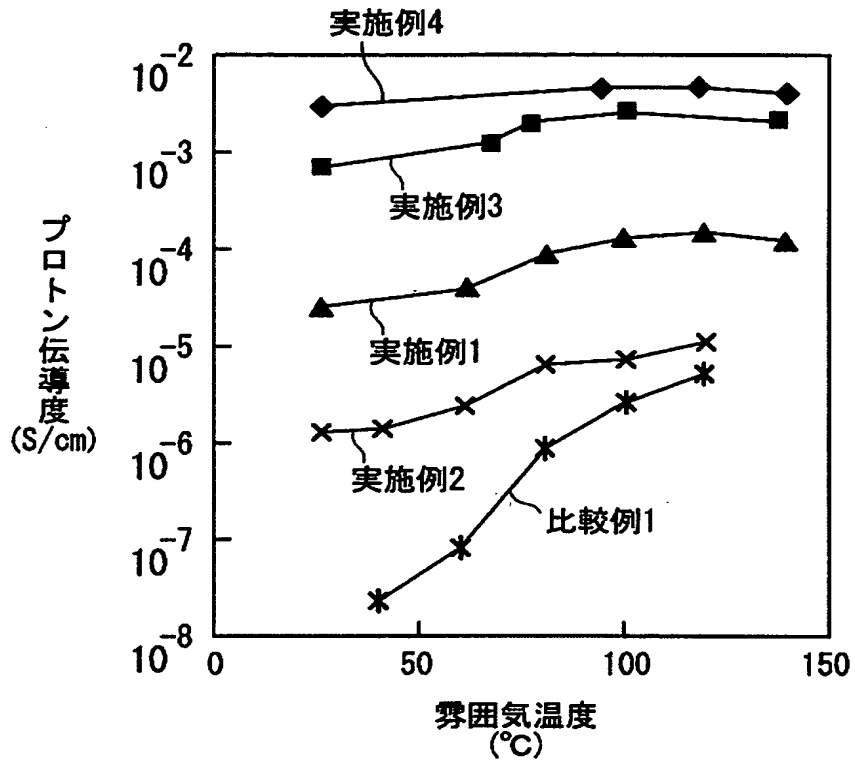
【図 3】

FIG. 3

	酸性基 1 mol に対する アニリンのモル数	有酸性基高分子 保持率 (%)
実施例1	0.33	84.7
実施例2	0.2	81.2
実施例3	0.5	86.0
実施例4	1.0	88.0
実施例5	0.33	98.0
実施例6	0.2	94.5
比較例1	-	35.1
比較例2	0.33	0 (容易に溶解)
比較例4	0.33	0 (容易に溶解)

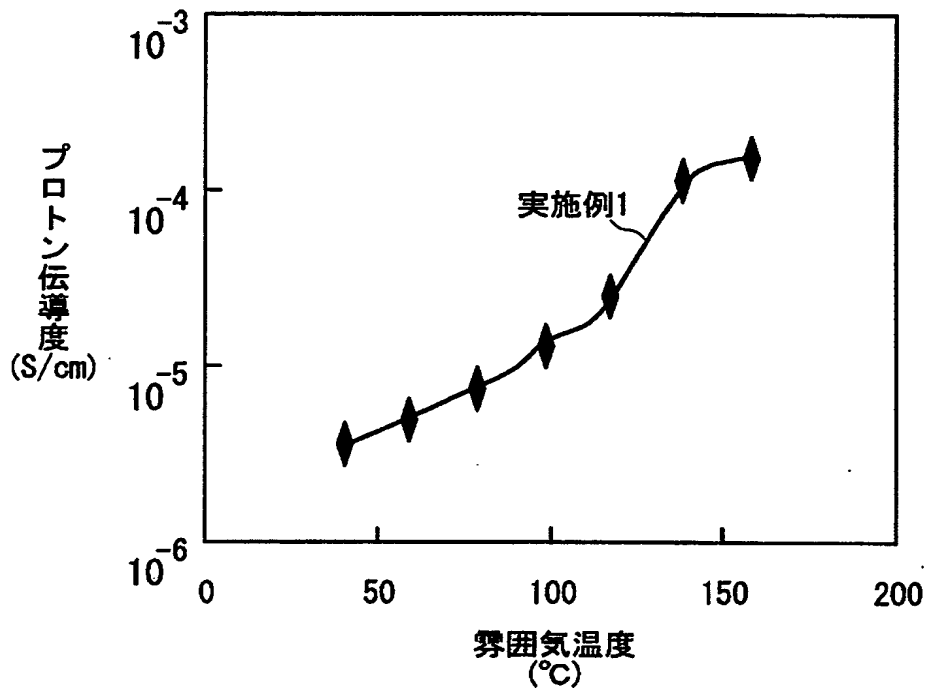
【図 4】

FIG. 4



【図 5】

FIG. 5



【書類名】要約書

【要約】

【課題】プロトン伝導に寄与する有酸性基高分子が液体中に溶出することを抑制する。

【解決手段】例えば、ポリ硫化フェニレンスルホン酸（有酸性基高分子）と、アニリン（塩基性モノマー）と、塩化ナトリウム（金属塩）とを水中で混合する。この際、塩化ナトリウムが電離することによって生成したナトリウムイオンによって、有酸性基高分子と塩基性モノマーとの相互吸着力が減少する。この状態下では、塩基性モノマーが容易に重合して塩基性高分子となるとともに、該塩基性高分子と有酸性基高分子とが相溶化して固体状の相溶化高分子が生成する。これを溶媒から分離すれば、相溶化高分子が得られるに至る。この相溶化高分子を溶解した後、所定の形状に成形することによって、最終製品としてのプロトン伝導性高分子固体電解質 10 が作製される。なお、得られた成形体に熱処理を施すようにしてもよい。

【選択図】図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社